بررسی تأثیر دما و زمان نیتروژن‌دهی پلاسمایی بر خواص و مورفولوژی سطح فولاد ابزار گرم‌کار H11*

حسین آقاجانی(۱)   منصورسلطانیه(۲)   فرزاد محبوبی(۳)   خانعلی نکویی(۴)   حسین معدنی پور(۵)

چکیده

نیتروژن‌دهی پلاسمایی یک فرایند ترموشیمیایی است که برای سخت‌کاری سطحی بسیاری از قطعات صنعتی فولادی استفاده می‌شود. به منظور بررسی نحوه‌ی رشد لایه‌های تشکیل شده در این فرایند، نمونه‌هایی از جنس فولاد ابزار گرم‌کار در سه دمای ٤٥٠، ٥٠٠ و ٥٥٠ درجه سانتی‌گراد، چهار زمان۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ ساعت و در محیطی با ترکیب گاز N_2٪۷۵-H_2 ٪۲۵ با استفاده از دستگاه نیتروژن‌دهی پلاسمایی پالسی جریان مستقیم در مقیاس نیمه‌صنعتی، نیتروژن‌دهی شدند. ضخامت منطقه‌ی نفوذی و لایه‌ی ترکیبی و مورفولوژی سطح نمونه‌ها، با استفاده از میکروسکوپ‌ها نوری و الکترونی روبشی و فازهای تشکیل شده بر روی سطح به وسیله‌ی تحلیل پراش اشعه‌ی X بررسی شدند. افزون بر این، تغییرات ریزسختی نمونه‌ها از سطح به عمق آن‌ها اندازه گیری شد. نتایج نشان‌دهنده‌ی وقوع فرآیند نفوذ مرزدانه‌ای در منطقه‌ی نفوذی نمونه‌های فولادی بود. سختی در منطقه‌ی نفوذی با افزایش دما و زمان فرایند افزایش یافت. ضخامت لایه‌ی سفید نیز با افزایش دما و زمان نیتروژن‌دهی افزایش یافت. نتایج نشان دادند که شعاع ذرات نیتریدی سطحی با زمان فرایند رابطه‌ی مستقیم دارد. در این شرایط، مورفولوژی سطح با افزایش دما و زمان، تغییر کرد، و شعاع ذرات نیتریدی تشکیل شده در سطح نیز افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی فولاد ابزار گرم کار H11، نیتروژن‌دهی پلاسمایی، لایه‌ی ترکیبی، منطقه‌ی نفوذی، نیترید، مورفولوژی سطح.

Effect of Plasma Nitriding Temperature and Time on the Properties and Surface Morphology of H11 Hot Work Tool Steel

H. Aghajani   M. Soltanieh   F. Mahboubi   Kh. A. Nekouee   H. Madanipour

Abstract

Plasma nitriding is a thermochemical process that is used for surface hardening of many industrial steel components. In this study, hot work tool steel samples were plasma nitrided at 450, 500 and 550 ^oC temperatures, for 2.5,5,7.5 and 10 hours in a 75%N_2-25%H_2 gas atmospheve inside a pulsed DC vessel in order to determine the growth mechanism of surface layers. Diffusion zone, compound layer and surface morphology were studied by using optical and scanning electron microscopes. The phases formed in the nitriding process were determined by XRD method. In addition, the microhardness changes from surface to the centre of the samples were measured. Results showed that nitrogen has diffused in the substrate material via grain boundary diffusion mechanism.The surface hardness and the depth of hardened layer increased with an increase in the nitriding temperature and time. Moreover, the thickness of the compound layer increased by increasing the temperature and time. It seems that the radius of nitride particles on the surface is direethy related to the processing time. By increasing the nitriding temperature and time, surface morphology was changed and the radius of nitride particles on the surface also increased.

Key words H11 Hot Work Tool Steel, plasma Nitriding, Compound Layer, Diffusion Zone, Nitride, Suface Morphology

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۸۸/۱۰/۸ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۸۹/۷/۱۹ به دفتر نشریه رسیده است.

۱) عهده‌دار مکاتبات: استادیار دانشکده مهندسی مکانیک گروه مهندسی مواد، دانشگاه تبریز

۲) دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۳) دانشیار دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

٤) کارشناس ارشد مهندسی مواد، عضو هیات علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر

٥) دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

مقدمه

فناوری‌های مهندسی سطح با استفاده از پلاسما را می‌توان به شش گروه اصلی نفوذدهی پلاسمایی، رسوب‌دهی شیمیایی بخار با کمک پلاسما، رسوب‌دهی فیزیکی بخار با کمک پلاسما، کاشت یونی، پلیمریزاسیون پلاسمایی و اچ کردن پلاسمایی، تقسیم‌بندی کرد. نیتروژن‌دهی پلاسمایی یکی از زیرگروه‌های روش نفوذدهی پلاسمایی به شمار می‌رود[1]. در این فرایند می‌توان ساختارهای سطحی با خواص ویژه را به‌دست آورد که با سایر روش‌های نیتروژن‌دهی (گازی و مایع) دستیابی به آن‌ها ممکن نیست[2]. با ایجاد حالت پلاسما بین دو الکترود در محفظه نیتروژن‌دهی پلاسمایی، گاز نیتروژن یونیزه شده و با سرعت بالا به سطح قطعه که در کاتد قرار گرفته است، برخورد می‌کند. سپس نیتروژن اتمی در سطح قطعه نفوذ کرده و لایه‌های مختلف نیتریدی را بر روی آن پدید می‌آورد [3]. بخش سطحی قطعه‌کار که تحت تأثیر نیتروژن قرار می‌گیرد، به دو بخش تقسیم می‌شود: لایه ترکیبی (لایه سفید) که عمدتا از نیتریدهای آهن (نیترید $Fe_{2-3}N$ به نام ε و نیترید Fe_4N به نام γ') تشکیل شده است و منطقه‌ی نفوذی که متشکل از محلول جامد آهن و نیتریدهای عناصر آلیاژی و یا آهن است [4,8].

در روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی فولادهای کروم‌دار علاوه بر تشکیل فازهای Fe_2N و CrN، ذرات نیتریدی با اندازه دانه‌ی میانگین ۰/۱ تا ۰/۵ میکرومتر بر روی سطح تشکیل می‌شوند [9]. همچنین تحقیقات نشان داده‌اند که ضخامت لایه‌ی نفوذی تحت تأثیر عوامل فشار، ترکیب گاز، دما و زمان فرایند قرار دارد. ترکیب لایه‌ی نیتریدی و مکانیزم تشکیل آن، هم به دما و هم به اکتیویته‌ی نیتروژن در محلول جامد بستگی دارند [10,11]. بر اساس تحقیقات انجام شده، ضخامت لایه‌ی سفید و منطقه‌ی نفوذی با مجذور زمان رابطه‌ی مستقیم و با غلظت کروم رابطه‌ی عکس دارد [12]. ضخامت این لایه‌ها با افزایش دما و زمان فرایند، افزایش می‌یابد [13]. سینتیک رشد فازهای ε و γ'، تغییرات ریزساختاری و ضخامت لایه‌های نیتریدی و نیم‌رخ غلظت نیتروژن در فرایند نیتروژن‌دهی گازی را می‌توان با مدل‌سازی براساس قوانین نفوذ فیک تشریح کرد [14,15]. بررسی‌ها نشان می‌دهند که تأثیر پتانسیل نیتروژن‌دهی بر ضخامت لایه‌ی سفید بیش از دمای نیتروژن‌دهی است. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش دمای نیتروژن‌دهی، سهم فاز ε در پوشش در مقایسه با فاز γ' بسیار بیش‌تر می‌شود [16].

از سوی دیگر، تشکیل نیتریدهای سطحی و هم‌چنین برخورد اجزای یونی طی فرایند کند و پاش می‌تواند مورفولوژی سطح را تغییر دهد [10,17]. بنابراین، سینتیک تشکیل لایه‌ی ترکیبی و منطقه‌ی نفوذی با تعداد و اندازه‌ی ذرات نیتریدی سطحی نسبت مستقیم دارد [18]. شرایط مشابهی را نیز می‌توان در سایر فرایندهای نفوذی مانند فرایند کاشت یون مشاهده کرد [19]. در تحقیق حاضر، ساختار لایه‌ها و ذرات نیتریدی بر روی سطح فولاد ابزار گرم کار H11 پس از نیتروژن‌دهی پلاسمایی مورد بررسی قرار گرفت، و بین رشد لایه‌های مختلف و رشد ذرات نیترید سطحی ارتباط برقرار شد.

مواد مصرفی و روش آزمایش

عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی بر روی نمونه‌های فولاد ابزار گرم‌کار انجام گرفت. جدول (۱) ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. چند نمونه‌ی استوانه‌ای شکل به قطر ۲۰ میلی‌متر و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر از این فولاد آماده شد. سطح نمونه‌ها پیش از نیتروژن‌دهی، کاملاً پولیش شدند.

عمل نیتروژن‌دهی بوسیله‌ی دستگاه پالسی جریان مستقیم در مقیاس نیمه صنعتی با دامنه‌ی ولتاژ ۵۰۰

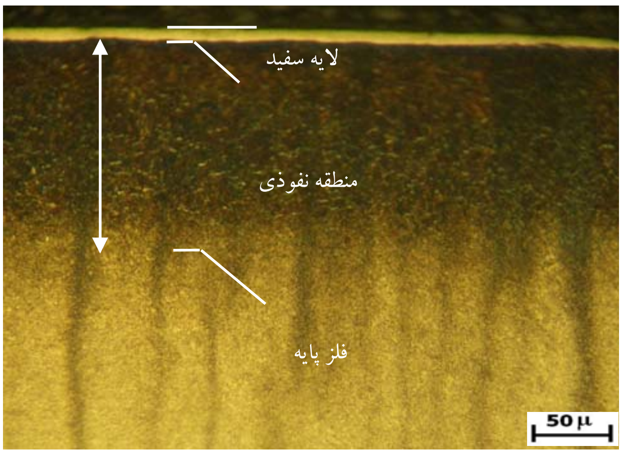
تا۶۵۰ ولت، شدت جریان۲ الی ۳/۵ آمپر و فشار ۵ میلی‌بار انجام شد. عملیات نیتروژن‌دهی در محیط حاوی $۲۵\%H_2-۷۵\%N_2$، در سه دمای ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و چهار زمان ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ ساعت انجام شد. در طی فرایند، فشار و دبی گاز ورودی ثابت نگه داشته شدند. نمونه‌ها پس از نیتروژن‌دهی، به وسیله‌ی دستگاه برش مجهز به‌دستگاه خنک کن، بریده شدند. برای بررسی ریز ساختاری، تصویر سطح مقطع نمونه‌ها پس از پولیش و اچ شدن بعدی در محلول نایتال ۵ درصد، به‌دست آمد. پس از اچ کردن سطح نمونه‌ها، منطقه‌ی نفوذی بر روی آن‌ها قابل رویت و اندازه‌گیری شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی و تعیین ضخامت لایه‌ی سفید، مورفولوژی سطح، نیتریدهای سطحی و تحلیل ذرات نیتریدی سطحی استفاده شد، روش پراش اشعه‌ی X (XRD) برای بررسی فازهای تشکیل شده به کار رفت. برای به‌دست آوردن نیم‌رخ سختی (تغییرات سختی از سطح به درون نمونه)، از دستگاه ریزسختی سنج ویکرز با نیروی ۲۵ گرم و زمان آزمون ۱۵ ثانیه استفاده شد. ابعاد ذرات سطحی نیز با استفاده از نرم افزار تحلیل تصویر Clemex Vision PE(Version 3.5.025) اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

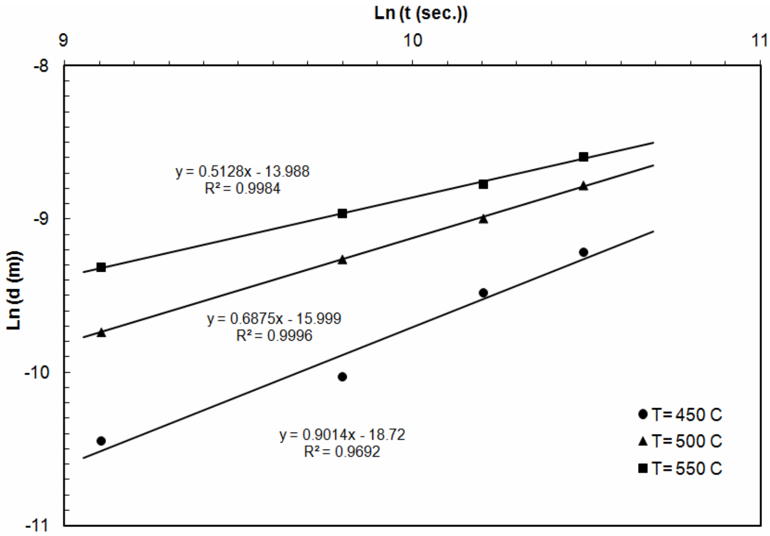
نتایج متالوگرافی. با توجه به تصاویر به‌دست آمده از مطالعات متالوگرافی، سه منطقه را می‌توان بر روی نمونه‌ها به صورت مجزا پس از نیتروژن‌دهی شناسایی کرد: که عبارتند از لایه‌ی سفید یا لایه‌ی ترکیبی، منطقه‌ی نفوذی و زیر لایه. این سه منطقه در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. ضخامت میانگین لایه‌ی نفوذی تشکیل شده با استفاده از تصاویر متالوگرافی به طور تقریبی اندازه‌گیری شد و نمودار لگاریتمی تغییرات ضخامت لایه‌ی نفوذی بر حسب دما و زمان رسم شد (شکل ۲). همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، ضخامت منطقه‌ی نفوذی با افزایش دما و زمان فرایند افزایش یافته است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده.

عنصر	کربن	کروم	مولیبدن	وانادیم	سیلیسیم	نیکل	منگنز	فسفر	گوگرد	آهن
درصد وزنی	۰/۳	۲/۷۹	۰/۸۶	۰/۲۸	۰/۲۵	۰/۱۳۶	۰/۳۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۶۵	۹۵/۰۴۲۵



شکل ۱ ریزساختار نمونه‌ی نیتروژن‌دهی شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت زمان ۵ ساعت و در محیط گاز $٪۲۵H_2-٪۷۵N_2$، ضخامت لایه‌ی نفوذی ۱۲۸ میکرومتر، محلول اچ نایتال ۵٪.



شکل ۲ تغییرات ضخامت لایه نفوذی با دما و زمان نیتروژن‌دهی پلاسمایی.

فرایند نفوذ در دماهای پایین معمولاً از مسیر مرز دانه‌ها صورت می‌گیرد، ولی با توجه به آن‌که فصل مشترک جبهه‌ی نفوذی با زیر لایه به صورت تقریباً یکنواخت پیش رفته است (شکل ۱)، و این که برخی محققان [20] وقوع نفوذ حجمی در دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را محتمل دانسته‌اند، از رابطه‌ی وابستگی مسافت نفوذ حجمی نیتروژن به زمان برای تعیین نوع فرآیند نفوذ استفاده می‌شود [21,22]:

$$d=K_e t^n \qquad (۱)$$

در این رابطه، d عمق نفوذ (m)، t زمان نیتروژن‌دهی (s) و K_e ثابت سرعت نفوذ نیتروژن در دمای ثابت هستند.

در صورتی که ۰/۵<n<۱ باشد، نفوذ از نوع مرزدانه‌ای بوده و n برابر با ۱ در نظر گرفته می‌شود. در صورتی که ۰<n<۰/۵ باشد، نفوذ از نوع حجمی بوده و می‌توان K_e را برابر با ضریب نفوذ (D_e) در نظر گرفت. n را در این حالت برابر با ۰/۵ در نظر می‌گیرند. می‌توان شیب منحنی $\ln d - \ln t$ را از نمودار شکل (۲) محاسبه کرده وآن را برابر با n قرار داد. در این نمودار، عرض از مبداء خط برابر با $\ln K_e$ خواهد بود.

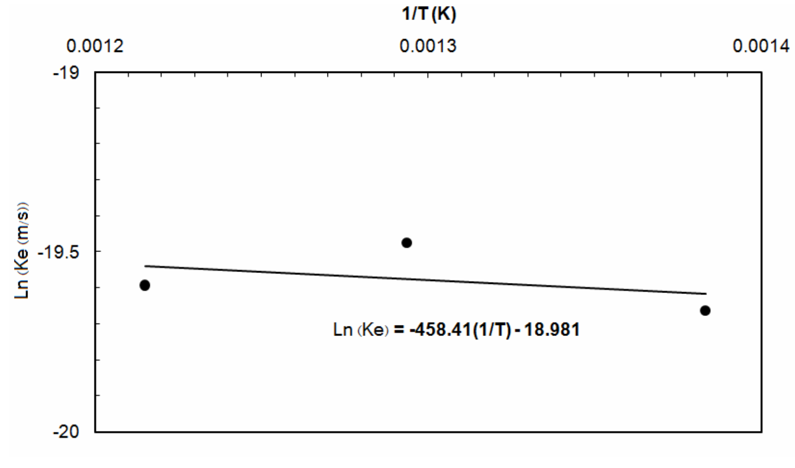
در نمودارهای شکل (۲)، که شیب خطوط در هر سه دما در محدوده‌ی ۱–۰/۵ قرار دارد، می‌توان فرض کرد که نفوذ نیتروژن در زیرلایه از نوع مرز دانه‌ای است. در این صورت، با توجه به رابطه‌ی آرنیوسی تغییرات ثابت سرعت نفوذ با دما (رابطه ۲)، انرژی فعال‌سازی نفوذ (Q) و ثابت سرعت نفوذ در زمان t=0 (K_0) را می‌توان محاسبه کرد. برای این منظور منحنی $\ln K_e$ برحسب 1/T در شکل(۳) رسم شده است.

$$K_e = K_0 \exp(\frac{-Q}{RT}) \qquad (۲)$$

در رابطه‌ی ۲، Q انرژی فعال سازی (J/mole)، R ثابت گازها (۸/۳۱۴٤ J/mole.K)، T دمای مطلق (K)، K_0 ثابت سرعت نفوذ در زمان t=0 و K_e ثابت سرعت نفوذ در دمای T هستند.

با استفاده از نتایج ارایه شده در شکل (۳)، مقادیر Q و K_0 برای نفوذ مرزدانه‌ای نیتروژن در زیر لایه‌ی فولاد مورد استفاده به ترتیب برابر با ۳۸۱۱ J/mole و $۵/۷۱\times۱۰^{-۹}$ m/s به‌دست آمدند. همان طور که دیده می‌شود، انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده مطابق با نوع

فرآیند نفوذ انتخاب شده است. بنابراین، احتمال بروز نفوذ مرز دانه‌ای بیش‌تر است. پیندو و همکارانش [23] در آزمون نیتروژن‌دهی پلاسمایی فولاد زنگ نزن مارتنزیتی ۴۲۰، مقدار Q را برابر با ۱۲۵/۱ KJ اندازه گرفته‌اند. وجود عناصر آلیاژی زیاد در فولاد مزبور احتمالاً موجب افزایش انرژی فعال سازی نفوذ شده است. کیم و همکارانش [24] معتقدند که انرژی فعال‌سازی برای نیتروژن‌دهی پلاسمایی فولاد زنگ نزن مارتنزیتی ۴۲۰ در دمای ۴۰۰ °C برابر با ۳۳/۴۳ KJ است. نتایج به‌دست آمده توسط کیم و پیندو هر چند در مورد فولاد مشابهی گزارش شده است، ولی تفاوت قابل ملاحظه‌ای با یکدیگر دارند. با این حال، هرناندز و همکارانش [16] مقدار Q را در فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی فولاد H11 سریع سرد شده و بازگشت داده شده برابر با ۸۳/۱ kJ به دست آورده‌اند. بدیهی است که عملیات سرد کردن سریع و بازگشت دادن موجب ایجاد ساختاری یکنواخت از فریت و سمنتیت شده و به این ترتیب، احتمال نفوذ حجمی به دلیل کاهش مرز دانه‌ها و یکنواختی ساختار افزایش می‌یابد. کدام و همکارانش [15] نیز مقدار Q را برابر ۷۷/۹ KJ گزارش کرده‌اند. فولاد مورد استفاده توسط آن‌ها نیز ساختاری متفاوت نسبت به فولاد مورد استفاده در این تحقیق داشته است. در نهایت، مارسینیاک و همکارانش [25] نیز مقدار Q را برای فرایند نفوذ نیتروژن در فاز γ' برابر با ٦٤ KJ به‌دست آورده‌اند. لازم به ذکر است که در اکثر این تحقیقات، فولاد زیرلایه دارای ساختاری متشکل از دانه‌های نسبتاً بزرگ بوده و بنابراین، با توجه به کم بودن چگالی مرز دانه، احتمال وقوع نفوذ حجمی وجود داشته است. بنابراین، انرژی محاسبه شده برای نفوذ نیز از مقادیر بالایی برخوردار بوده است. افزون بر این، بعضی از این محققین نفوذ در لایه‌ی سفید را نیز در محاسبات خود وارد کرده‌اند. نکته‌ی دیگر، وجود درصد بالایی از عناصر آلیاژی نیتریدزا در فولادهای گزارش شده در این تحقیقات است که مستلزم انرژی بالایی است. واکنش تشکیل نیترید عناصر آلیاژی، نیازمند فعال‌سازی بوده و نفوذ را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بنابراین، بهتر است که در مورد این گونه از فولادها از سازوکارهای کنترل مخلوط برای تعیین انرژی فعال‌سازی نفوذ استفاده شود. کم بودن انرژی فعال‌سازی محاسبه شده در تحقیق حاضر احتمالاً به دلیل ساختار بسیار ریز دانه‌ی فولاد زیرلایه و چگالی بالای مرز دانه در آن و در نتیجه، فعال شدن نفوذ مرز دانه‌ای در آن است.

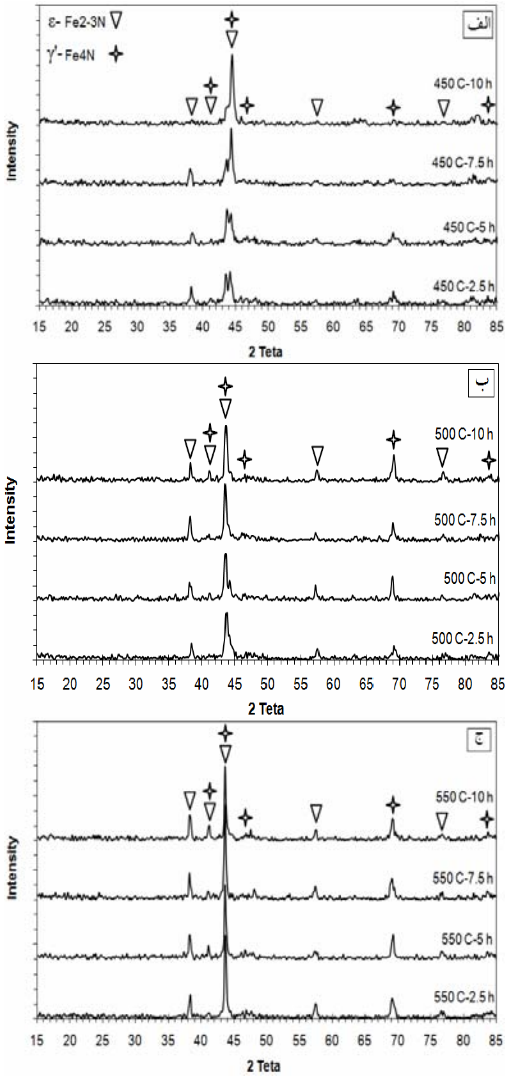


شکل ۳ انطباق شکل لگاریتمی رابطه‌ی $d=K_e t^n$ بر داده‌های مربوط به تغییرات ضخامت لایه‌ی نفوذی با دما و زمان نیتروژن‌دهی پلاسمایی

بررسی نتایج تحلیل پراش اشعه‌ی X (XRD). نتایج حاصل از اشعه‌ی X (شکل ٤) نشان می‌دهد که هر دو فاز نیتریدی ε و γ' بر روی سطح همه‌ی نمونه‌ها تشکیل شده‌اند. با افزایش دمای نیتروژن‌دهی در زمان ثابت، شدت پیک مربوط به هر دو فاز ε و γ' به میزان کمی افزایش یافته است، ولی میزان این افزایش برای پیک‌های فاز ε بیش از فاز γ' است. با افزایش دما، احتمال کند و پاش اتم‌های آهن از سطح زیاد شده، و نیز رادیکال‌های نیتروژن بیش‌تری برای انجام واکنش با رادیکال آهن کند و پاش شده در محیط حضور دارند. در این صورت، احتمال تشکیل فاز FeN در محیط افزایش می‌یابد که به علت ناپایداری آن به سرعت به فاز ε-$Fe_{2-3}N$ تجزیه می‌شود. از طرف دیگر، افزایش زمان نیتروژن‌دهی در دمای ثابت منجر به افزایش تجزیه‌ی فاز ε به فاز γ' نیز می‌شود. ولی میزان تجزیه‌ی فاز ε به فاز γ' کم‌تر از میزان تجزیه‌ی فاز FeN به فاز ε-$Fe_{2-3}N$ و تشکیل آن است.

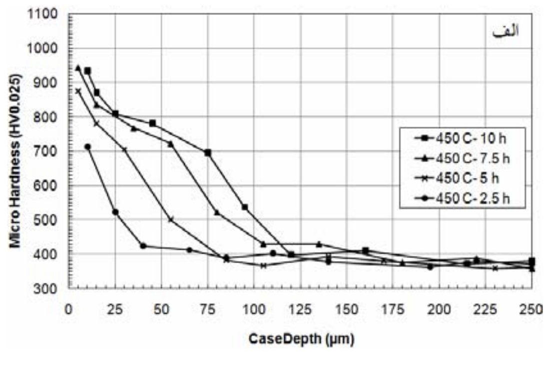
در ادامه‌ی فرایند، یک لایه‌ی نیترید آهن بر روی سطوح نمونه و کاتد تشکیل شده که پس از آن، کند و پاش تنها باعث کنده شدن نیترید آهن از روی سطح خواهد شد. این نیتریدها مطابق سازوکاری که برای نیتروژن‌دهی به روش توری فعال ذکر شده است [26]، به هنگام معلق بودن در محیط پلاسما رادیکال‌های نیتروژن را به صورت سطحی جذب می‌کنند. با جذب این رادیکال‌ها، ذره‌ی نیتریدی سنگین شده و مجدداً بر روی سطح رسوب می‌کند. در نتیجه، احتمال تشکیل فاز ε افزایش می‌یابد. این مساله می‌تواند دلیل دیگری برای افزایش بیش‌تر شدت پیک‌های فاز ε در مقایسه با فاز γ' باشد. بیشتر محققین در مورد افزایش شدت پیک فاز ε در مقایسه با فاز γ' در نتیجه افزایش دما به ازای زمان ثابت نیتروژن‌دهی، نظری مشابه به این را دارند. به عنوان مثال، آهنگرانی و همکاران [27] نتایج مشابهی را در تحقیق خود به‌دست آورده‌اند. ولی کورنگیا و همکاران [28] به نتایج متفاوتی دست یافته‌اند. آنها اظهار داشته‌اند که با افزایش دمای نیتروژن‌دهی در زمان ثابت، شدت پیک‌های فاز ε در مقایسه با فاز γ' کاهش می‌یابند.

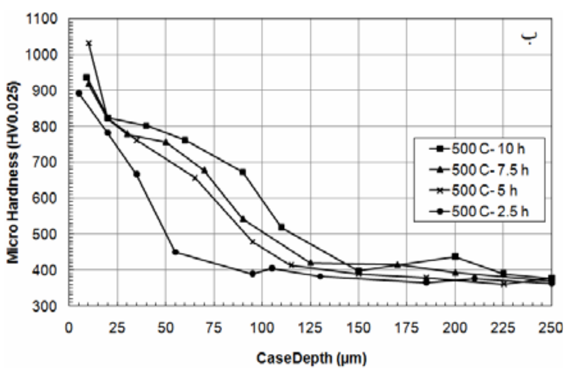
در نمودارهای شکل (٤) مشاهده می‌شود که با افزایش زمان نیتروژن‌دهی در دمای ثابت، شدت پیک فاز γ' زیاد شده است، ولی شدت پیک فاز ε کاهش یافته و یا تقریباً ثابت مانده است. در دمای ثابت افزایش زمان منجر به افزایش میزان تجزیه‌ی فاز ε می‌شود. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که تشکیل فاز γ' افزایش یابد. این مساله توسط سیرین و همکاران [29] نیز مورد تأیید قرار گرفته است.

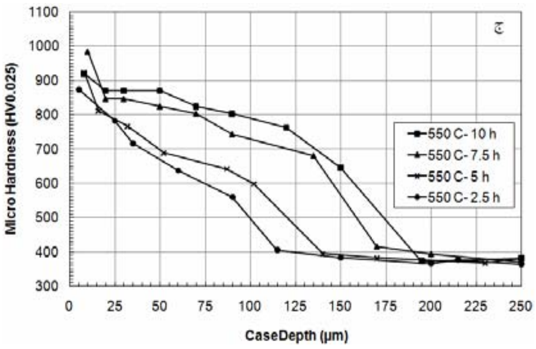


شکل ٤ نمودارهای تغییرات شدت پیک فازهای ε و γ' در تحلیل پراش اشعه ایکس با تغییرات زمان نیتروژن‌دهی در دمای ثابت؛ الف) ٤٥٠ $^\circ C$، ب) ٥٠٠ $^\circ C$ و ج) ٥٥٠ $^\circ C$ و ترکیب گاز: ٪٢٥ H_2–٪٧٥N_2.

بررسی نتایج ریزسختی سنجی. نتایج حاصل از آزمون ریزسختی سنجی که در فاصله‌های مختلف از سطح بر روی مقطع عرضی نمونه انجام گرفته است، در شکل (۵) ارایه شده‌اند. با افزایش دما از ۴۵۰ به ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، عمق سخت شده در کلیه‌ی نمونه‌ها افزایش یافته است. مکانی که سختی در آن تقریباً با سختی زیر لایه برابر است را می‌توان مرز بین لایه‌ی نفوذی و درون نمونه دانست. نتایج به طور نسبی از تطابق خوب ضخامت منطقه‌ی نفوذی در این روش با آنچه از روش متالوگرافی به دست آمده است، حکایت می‌کند. افزایش زمان و دمای نیتروژن‌دهی باعث افزایش عمق سخت شده در نمونه‌ها شده است. با این حال، افزایش زمان عملیات سختی سطح نمونه‌ها را به ویژه در دو دمای۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش داده است. کم‌تر شدن سختی در نواحی سطحی می‌تواند ناشی از رشد رسوبات نیتریدی و تبدیل آن‌ها از حالت هم‌سیما به نیمه هم‌سیما و یا غیر هم‌سیما در نتیجه‌ی طولانی‌تر شدن زمان عملیات باشد [28,30].







شکل ۵ نمودارهای تغییرات سختی از سطح به سمت درون نمونه‌ها با تغییرات زمان نیتروژن‌دهی در دماهای ثابت؛ الف) $^{\circ}C$ ۴۵۰، ب) $^{\circ}C$ ۵۰۰ و ج) $^{\circ}C$ ۵۵۰، ترکیب گاز: ٪۲۵ H_2–٪۷۵N_2

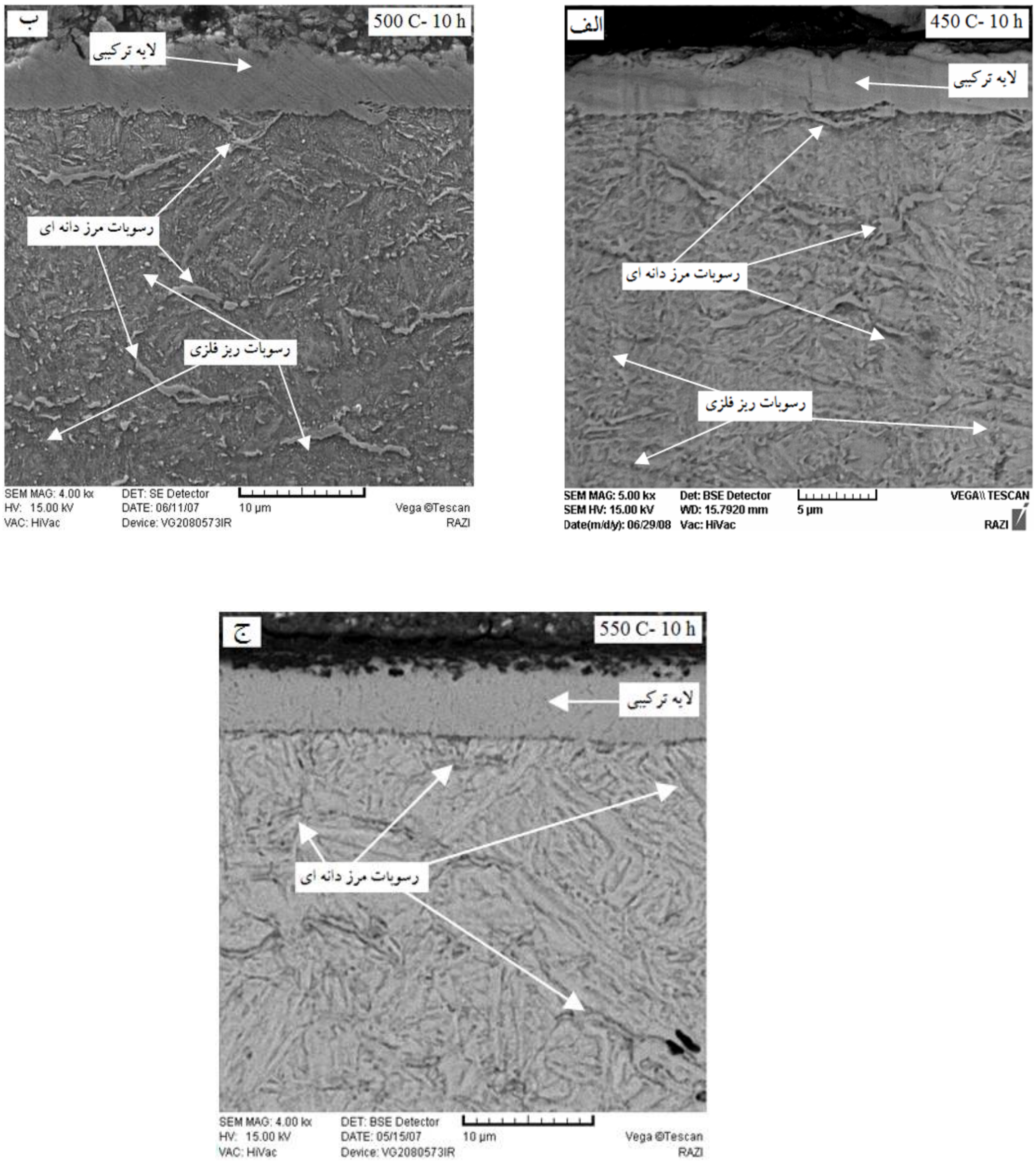
بررسی نتایج مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM). در شکل (٦)، چند تصویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده ارایه شده است. همان طور که دیده می‌شود، افزایش دما در زمان ثابت موجب افزایش ضخامت لایه ی ترکیبی شده است. برای تعیین ضخامت لایه‌ی ترکیبی، اندازه‌گیری در چندین نقطه از پوشش انجام شد که نتایج آن در شکل (۷) آمده است. مشاهده می‌شود که در زمان ثابت، افزایش دما باعث افزایش ضخامت لایه‌ی سفید شده است، زیرا با افزایش دما درصد نیتروژن اتمیزه و یونیزه شده و در نتیجه میزان FeN تشکیل شده در مجاورت سطح نمونه افزایش یافته که این موجب بیش‌تر شدن میزان رسوب آن در سطح می‌شود. با توجه به سازوکار پیشنهاد شده توسط ادنهوفر [31]، FeN در سطح به علت ناپایداری تجزیه شده و نیتروژن اضافی را به محیط پلاسما و سطح نمونه انتقال داده و در نتیجه به فازهای نیتریدی γ' و ε با نیتروژن کم‌تر تبدیل شده، در نهایت منجر به افزایش ضخامت لایه‌ی سفید می‌شود. افزون بر این، در دمای ثابت نیتروژن‌دهی افزایش زمان باعث افزایش نسبی ضخامت لایه‌ی سفید می‌شود. البته نرخ رشد لایه‌ی ترکیبی در ابتدا زیاد است، ولی در ادامه از نرخ رشد کاسته می‌شود. یکی از دلایل این رفتار می‌تواند غلبه‌ی پدیده‌ی کند و پاش بر پدیده رسوب باشد. اشرفی‌زاده

[32] معتقد است که در نیتروژن‌دهی پلاسمایی، نرخ رشد لایه‌ی ترکیبی با افزایش زمان، از قانون نفوذ فاصله گرفته و ضخامت لایه‌ی ترکیبی کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان به حذف مواد از سطح با فرایند کند و پاش نسبت داد. مارسینیاک [30] رابطه‌ی معروف زیر را برای رشد لایه‌ی سفید پیشنهاد کرده است:

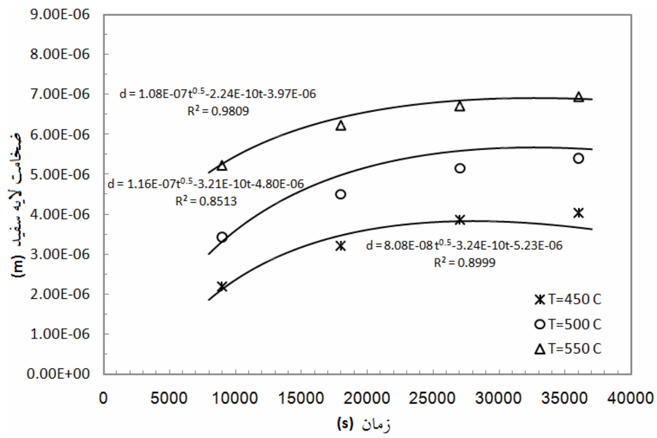
$$d = a + bt + ct^{0.5} \qquad (۳)$$

که در آن، d ضخامت لایه‌ی سفید (m)، t زمان فرایند (s)، a ثابت زمانی رشد (m)، b نرخ کند و پاش (m/s) و c جذر ضریب نفوذ ($m/s^{0.5}$) هستند.

نتایج به دست آمده در این تحقیق در مورد ضخامت لایه‌ی سفید با رابطه‌ی مارسینیاک مطابقت داده شد، و نتیجه‌ی آن در شکل (۷) ارایه شده است.



شکل ٦ تصاویر سطح مقطع نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده در زمان ۱۰ ساعت و دمای الف) ۴۵۰، ب) ۵۰۰ و ج) ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، در محیطی **با** ترکیب گاز N_2٪۷۵-H_2٪۲۵.



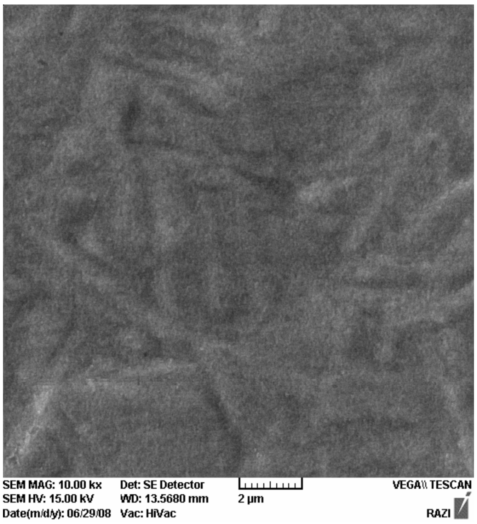
شکل ۷ تغییرات ضخامت لایه‌ی سفید با زمان و دمای نیتروژن‌دهی در محیطی با ترکیب گاز N_2٪۷۵–H_2٪۲۵؛ الف) نقاط نشان‌دهنده‌ی اطلاعات تجربی به‌دست آمده در این تحقیق هستند، ب) منحنی‌ها توپر نشان‌دهنده‌ی رفتار پیش‌بینی شده برای رشد لایه‌ی ترکیبی مطابق با معادله‌ی مارسینیاک هستند

همانگونه که دیده می‌شود، نرخ افزایش ضخامت لایه‌ی سفید در زمان‌های بالا کاهش یافته است (نقاط نشان دهنده‌ی اطلاعات به‌دست آمده در این تحقیق هستند)، ولی در همین محدوده‌های زمانی معادله‌ی مارسینیاک (منحنی‌ها) رشد بالاتری را برای لایه‌ی سفید پیش‌بینی می‌کند. با این حال، تطابق نسبتاً مناسبی بین نتایج به‌دست آمده در این تحقیق و منحنی‌ها معادله‌ی مارسینیاک وجود دارد. با فرض صحت نسبی تطبیق معادله‌ی مارسینیاک برای نتایج آزمون‌ها، ضرایب نفوذ (D_e) را می‌توان با استفاده از ثوابت معادله‌های تطبیق داده شده در دماهای مختلف را نیز محاسبه کرد. این کار با توجه به رابطه‌ی وابستگی مسافت نفوذ حجمی نیتروژن به زمان (رابطه‌ی ۱) امکان پذیر است. با استفاده از ضرایب نفوذ به دست آمده و لگاریتم‌گیری از رابطه‌ی (۲)، مقادیر Q و D_0 برای نفوذ نیتروژن در لایه‌ی ترکیبی ایجاد شده بر روی فولاد به‌ترتیب برابر با ۲۹۸۶۸ ژول و $۱/۰۶۷\times۱۰^{-۱۲}$ m^2/s به دست آمد. همان طور که پیش از این ذکر شد، مارسینیاک و همکارانش [۳۰] مقادیر Q و D_0 را برای نفوذ نیتروژن در فاز γ' را به‌ترتیب برابر با ٦٤ کیلو ژول و$۱/٦۷۵\times۱۰^{-۹}$ m^2/s به‌دست آورده‌اند. بر اساس نتایج تحقیقات دیمیتروف و همکارانش [33]، ضریب نفوذ نیتروژن در فاز ε در دمای ۷۲۳ کلوین برابر با $۲/٥٦\times۱۰^{-۱٤}$ m^2/s می‌باشد، در حالی‌که ضریب نفوذ در نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دمای ۸۲۳ کلوین افزایش یافته و به $۲/۹۵\times۱۰^{-۱۳}$ m^2/s می‌رسد. این محققان، انرژی فعال‌سازی نفوذ نیتروژن در لایه‌ی ترکیبی را ۱۲۱ کیلو ژول محاسبه کرده‌اند. مشاهده می‌شود که ضریب نفوذ محاسبه شده در این تحقیق بین ضریب نفوذ نیتروژن در دو فاز γ' و ε قرار گرفته است. این نتیجه نشان می‌دهد که لایه‌ی ترکیبی احتمالاً هر دو فاز را در خود دارد.

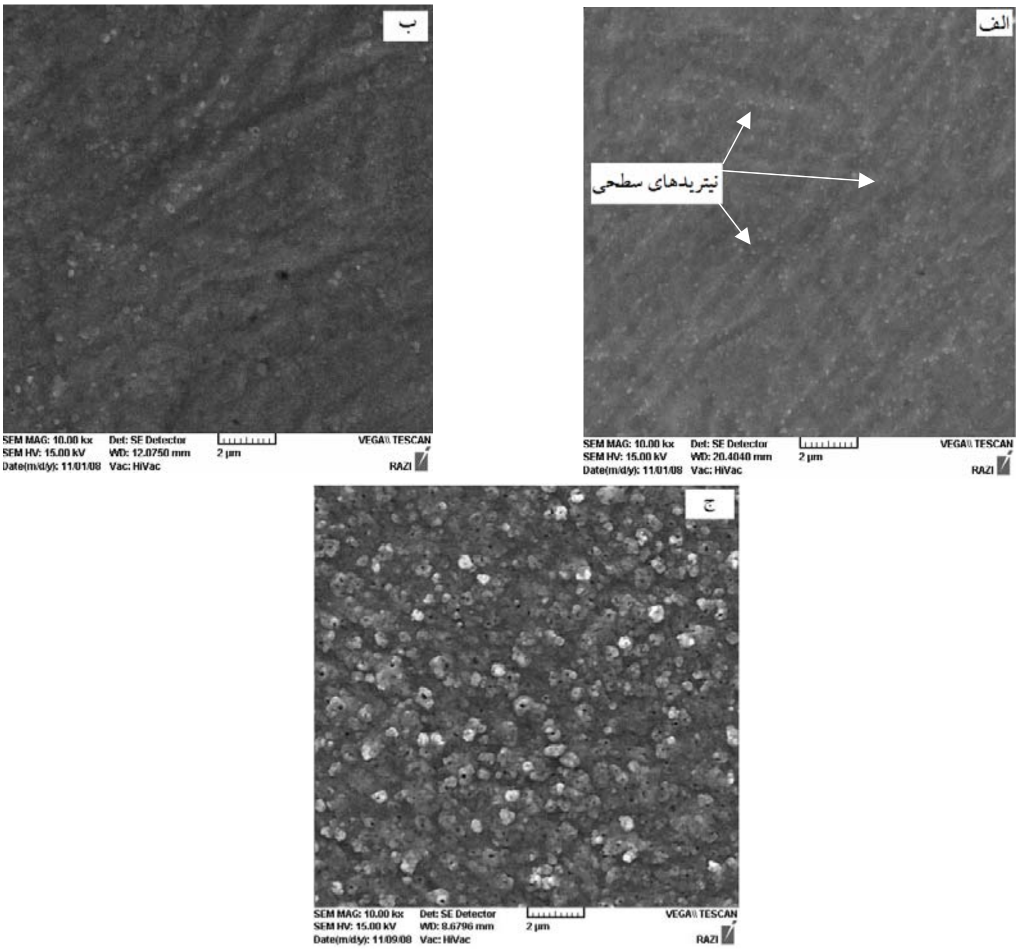
برای بررسی نیتریدهای سطحی، تصویرهایی از سطح نمونه‌ها تهیه شدند. در شکل (۸) تصویر سطح قبل از نیتروژن‌دهی نشان داده شده است. در این تصویر، دیده می‌شود که سطح نمونه‌ی مرجع نسبتاً صاف است و هیچ ذره‌ای بر روی آن دیده نمی‌شود. شکل (۹) تصویرهای سطح برخی از نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با انجام فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی، ذرات نیتریدی بر روی سطح ایجاد شده‌اند. این ذرات در ابتدا بسیار ریز بوده، ولی اندازه‌ی آن‌ها با افزایش دما و زمان، افزایش یافته است. اگر فرض شود که ذره‌ی ابتدایی به شکل نیم کره با ارتفاع و شعاع یکسان باشد، شعاع آن به تدریج افزایش می‌یابد، با این حال، ارتفاع ذره به اندازه‌ی شعاع آن افزایش نیافته است. به این ترتیب، پدیده‌ی خاصی از افزایش یکنواخت ارتفاع به همراه

شعاع ذرات جلوگیری کرده است. این پدیده احتمالاً، پدیده‌ی کند و پاش است. برای تعیین شعاع ذرات نیتریدی، از نرم‌افزار تحلیل تصویر استفاده شد.

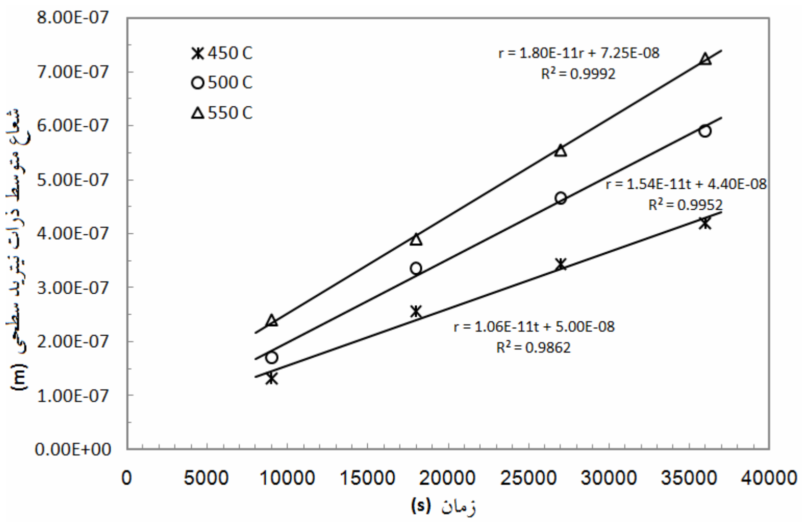
در شکل (۱۰) تغییرات شعاع ذرات سطحی با زمان و دمای فرایند دیده می‌شود. همان طور که مشاهده می‌شود، تغییرات شعاع ذرات نیترید سطحی در دمای ثابت با زمان رابطه‌ی خطی دارد. می‌توان گفت که افزایش شعاع ذرات می‌تواند به‌طور مستقیم تابع رسوب کردن نیترید از فاز پلاسما باشد. رسوب نیترید نیز به‌طور مستقیم تابع تشکیل نیترید است. با توجه به آن‌که تشکیل نیترید یک واکنش شیمیایی به حساب می‌آید، میزان پیشرفت آن با زمان رابطه‌ی خطی داشته و این رابطه، در مورد افزایش شعاع ذرات نیترید سطحی نیز صدق می‌کند.



شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه نیتروژن‌دهی نشده (نمونه مرجع)



شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده به مدت ۲/۵ ساعت در دمای الف) ۴۵۰، ب) ۵۰۰ و ج) ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، در محیطی با ترکیب گاز ٪۷۵N_2–٪۲۵H_2.



شکل ۱۰ تغییرات شعاع ذرات نیترید سطحی با زمان و دمای نیتروژن‌دهی در محیطی با ترکیب گاز N_2٪۷۵–H_2٪۲۵.

نتیجه گیری

نتایج کلی این تحقیق را می‌توان شامل موارد زیر دانست:

۱- با افزایش زمان و دمای نیتروژن‌دهی پلاسمایی، ضخامت لایه‌ی سفید و منطقه‌ی نفوذی در نمونه‌ها افزایش یافتند.

۲- نفوذ نیتروژن در زیر لایه‌ی فولادی از نوع نفوذ مرز دانه‌ای تشخیص داده شد. مقادیر Q و D_0 برای این فرآیند، به ترتیب برابر با ۳۸۱۱ ژول و ۵/۷۱×۱۰^{-۹} m^2/s محاسبه شدند.

۳- فازهای γ' (Fe_4N) و ε $(Fe_{2-3}N)$، فازهای پایدار در سطح کلیه‌ی نمونه‌ها بودند.

۴- در همه‌ی نمونه‌ها، عمق سخت شده با افزایش دما و زمان نیتروژن‌دهی افزایش یافت.

۵- رابطه‌ی مارسیناک تطابق مناسبی بر نتایج ضخامت لایه‌ی سفید داشت. بر همین اساس، مقادیر Q و D_0 برای نفوذ نیتروژن در لایه‌ی ترکیبی ایجاد شده بر روی فولاد مورد آزمایش به ترتیب برابر با ۲۹۸۶۸ ژول و $1/067\times10^{-12}$ m^2/s محاسبه شد.

۶- شعاع ذرات نیترید سطحی با افزایش دما و زمان فرایند افزایش یافت میزان رشد این ذرات در دمای ثابت رابطه‌ی مستقیمی با زمان داشت، که این نشان‌دهنده‌ی پیروی افزایش شعاع ذرات از قوانین رسوب کردن نیترید از فاز پلاسما می‌باشد.

مراجع

1. R. Grun, "Combination of different plasma assisted processes with pulsed D.C.: cleaning, nitriding and hardcoatings", *Surface and Coatings Technology*, 74-75, pp. 598-603, (1995).
2. J. M. Brien and D. Goodman, "Plasma (Ion) Nitriding", ASM Metals Handbook, Vol. 5: Surface Engineering, 9th Ed., (1994).
3. W. Kovacs and W. Russell, "An introduction to ion nitriding: What is it? Why it is used? Where it is

used?", *Ion Nitriding Conference Proceedings*, Ohio, USA, (1986).

4. G. J. Dixon, "*Heat Treatment*", Metal Society, pp. 137, (1981).
5. G. Krauss, "Steel: Heat treatment and processing principles", ASM International, (1990).
6. I. Alphonsa, A. Chainani, P. M. Raole, B. Ganguli and P. I. John, "A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding", *Surface and Coatings Technology*, 150, pp. 263–268, (2002).
7. E. I. Meletis and S. Yan, "Low-pressure ion nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with an intensified glow discharge", *Vacuum Science Technology*, A II (25), pp. 25-33, (1993).
8. D. Sundararaman, P. Kuppusami and V. S. Raghunathan, "A study of plasma-nitrided AISI type 316 stainless steel", *Surface and Coatings Technology*, 30, pp.343-354, (1987).
9. D. Sundararaman, P. Kuppusami and V. S. Raghunathan, "Some observations on the ion nitriding behaviour of a type 316 stainless steel", *Surface Technology*, 18(4), pp. 341-347, (1983).
10. J. Bong-Yong and K. Myung-Ho, "Effects of the process parameters on the layer formation behavior of plasma nitrided steels", *Surface and Coatings Technology*, 141, pp.182-186, (2001).
11. B. Mortimer, P. Grievson and K. H. Jack, "Precipitation of nitrides in ferritic iron alloys containing chromium", *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1, pp. 203–209, (1972).
12. C. Alves Jr., J. A. Rodrigues and A. E. Martinelli, "Growth of nitrided layers on Fe–Cr alloys", *Materials Science and Engineering* A, 279, pp. 10–15, (2000).
13. S. Karaoglu, "Structural characterization and wear behavior of plasma-nitrided AISI 5140 low-alloy steel", *Materials Characteriazation*, 49(4), pp. 349-357, (2002).
14. M. Keddam, M. E. Djeghlal and L. Barrallier, "A diffusion model for simulation of bilayer growth (ε/γ') of nitrided pure iron", *Materials Science and Engineering* A, 378(1-2), pp. 475-478, (2004).
15. M. Keddam, M. E. Djeghlalb and L. Barrallier, "A simple diffusion model for the growth kinetics of γ' iron nitride on the pure iron substrate", *Applied Surface Science*, 242(3-4), pp. 369-374, (2005).
16. M. Hernandez, M. H. Staia and E. S. Puchi-Cabrera, "Evaluation of microstructure and mechanical properties of nitrided steels", *Surface and Coatings Technology*, 202, pp. 1935–1943, (2008).
17. A. Billard and C. Frantz, "Low-frequency modulation of pulsed d.c. or r.f. discharges for controlling the reactive magnetron sputtering process", *Surface and Coatings Technology*, 86-87, pp. 722-727, (1996).
18. B. Y. Jeong, G. H. Jeong and M. H. Kim, "The influence of Ar gas addition in the low temperature plasma carburizing treatment of AISI304L stainless steel", *Journal of Korean Institute of Metals and Materials*, 4(12), pp. 669-672, (2007).

19. N. Saklakoglu, "Characterization of surface mechanical properties of H13 steel implanted by plasma immersion ion implantation", *Materials Processing Technology*, 189, pp. 367–373, (2007).

20. F. Mahboubi and K. Abdolvahabi, "The effect of temperature on plasma nitriding behaviour of DIN 1.6959 low alloy steel", Vacuum, 81, pp. 239–243, (2006).

21. L. Jian-Guo and V. L. Acoff, "Using cold roll bonding and annealing to process Ti/Al multi-layered composites from elemental foils", *Materials Science and Engineering* A, 379, pp. 164–172, (2004).

22. L. Xu, Y. Y. Cui, Y. L. Hao and R. Yang, "Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples", *Materials Science and Engineering A*, 435–436, pp. 638–647, (2006).

23. C. E. Pinedo and W. A. Monteiro, "On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420", *Surface and Coatings Technology*, 179, pp. 119-123, (2004).

24. S. K. Kim, J. S. Yoo, J. M. Priest and M. P. Fewell, "Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma", *Surface and Coating Technology*, 164, pp. 380-385, (2003).

25. A. Ricard, J. Deschamps, J. Godard, L. Falk and H. Michel, "Nitrogen atoms in Ar-N2 flowing microwave discharges for steel surface nitriding", *Material Science Engineering A*, 139(1), pp. 9-14, (1991).

26. C. X. Li, T. Bell, and H. Dong, "A study of active screen plasma nitriding", Surface Engineering, 18-3, pp. 174-181, (2002).

27. Sh. Ahangarani, A. R. Sabour and F. Mahboubi, "Surface modification of 30CrNiMo8 low-alloy steel by active screen setup and conventional plasma nitriding method", *Applied Surface Science*, 254(5), pp. 1427-1435, (2007)

28. P. Corengia, T. G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo and E. Broitman, "microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel", *Surface and Coatings Technology*, 200, pp. 2391– 2397, (2005).

29. S. Y. Sirin, K. Sirin and E. Kaluc, "Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel", *Materials Characterization*, 59(4), pp. 351-358, (2008).

30. A. Marciniak, "A diffusion model of metal surface modification during plasma", Surface Engineering, 1 (4), pp. 283-289, (1985).

31. B. Edenhofer, "Physical and metallurgical aspects of ion nitriding", *Heat Treatment of Metals*, 2, pp.59-67, (1974).

32. F. Ashrafizadeh, "Influence of plasma and gas nitriding on fatigue resistance of plain carbon (CK45) steel", *Surface and Coatings technology*, 173-174, pp. 1196-1200, (2003).

33. V. I. Dimitrov, J. D'Haen, G. Knuyt, C. Quaeyhaegens and L. M. Stats, "A method for determination

of the effective diffusion coefficient and sputtering rate during plasma diffusion treatment", *Surface and Coatings Technology*, 99, pp. 234-241, (1998).